

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

**Факультет естественных наук
Кафедра общей химии**

**КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ**

**Учебно-методическое пособие для студентов I курса ФЕН и
медицинского факультета
Задачи и решения**

Новосибирск-2006

В настоящем пособии рассматриваются кислотно-основные равновесия в водных растворах кислот, оснований и солей на конкретных задачах с подробными решениями. Оно предназначено для слушателей курса «Физическая химия», читаемого на факультете естественных наук НГУ студентам 1 курса ФЕН и медицинского факультета. Цель пособия – помочь будущим химикам, биологам и медикам в изучении кислотно-основных равновесий в водных растворах и показать, как следует применять теоретические знания при решении задач.

Составители:

Профессор В.А. Собянин

Профессор Л.Ф. Крылова

Профессор А.И. Боронин

Доцент Г.А. Костин

Рецензент: профессор С.В. Корнев

© Новосибирский государственный
Университет, 2006

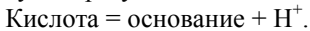
Содержание

	Стр.
I. Основные понятия	4
II. Сильные кислоты, сильные основания и их соли	9
III. Слабые одноосновные кислоты и слабые основания.	14
IV. Соли сильных оснований и слабых кислот. Соли слабых оснований и сильных кислот.	20
V. Кислоты и основания средней силы	24
VI. Многоосновные кислоты и их соли, образованные сильным основанием	27
VII. Буферные растворы	32
VIII. Примеры решения комплексных задач	38

1. Основные понятия

Согласно теории электролитической диссоциации Аррениуса вещества, проводящие в водном растворе электрический ток – соли, кислоты, основания – носят общее название *электролитов*, а вещества, не проводящие электрический ток, – *неэлектролитов*. Эта теория была создана только для водных растворов. По Аррениусу кислотами называют вещества, которые в водном растворе диссоциируют с образованием ионов водорода (H^+), а *основаниями* – вещества, диссоциирующие с образованием гидроксид-ионов (OH^-). Взаимодействие кислоты и основания является реакцией нейтрализации с образованием соли и воды.

Существенным продвижением вперед явилась теория Бренстеда, согласно которой *кислота* – это частица, отдающая протон (донор протонов), а *основание* – частица, принимающая протон (акцептор протонов). Следовательно, кислота, отдавая протон, превращается в основание. Кислоту и образующееся из нее основание называют сопряженной парой:

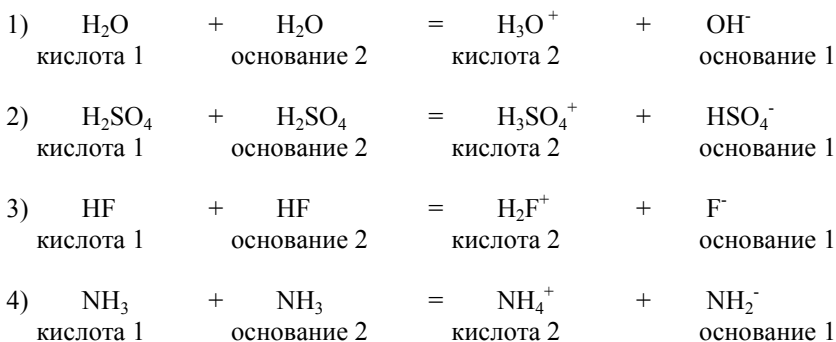


Представление о том, что кислота не диссоциирует самопроизвольно, а перенос H^+ происходит при взаимодействии с основанием другой сопряженной пары, является основным в концепции Бренстеда.

Понятие кислоты по Бренстеду относится не только к нейтральным молекулам, таким, как HCl или H_2SO_4 , но и к заряженным частицам (HSO_4^- или NH_4^+). То же относится и к основаниям. Существуют также частицы, которые могут вести себя и как кислоты, и как основания ($H_2PO_4^-$ или $N_2H_5^+$).

Теория Бренстеда внесла заметный вклад в выяснение роли растворителя в кислотно-основных процессах. Рассмотрим классификацию растворителей. Большинство растворителей являются кислотами или основаниями по Бренстеду. Поэтому их подразделяют на: *протонные и апротонные растворители*.

Протонные растворители - доноры протонов и в то же время акцепторы протонов за счет неподеленных пар электронов атомов O, F, N, входящих в состав молекул растворителя. Примерами такого типа растворителей являются вода (H_2O), концентрированная серная кислота (H_2SO_4), жидкий фтороводород (HF), жидкий аммиак (NH_3). Поскольку эти растворители обладают кислотно-основными свойствами, в жидкой фазе они диссоциируют. Более точно этот процесс называют самоионизацией:



Кислота 1, отдавая протон, превращается в основание 1, а основание 2, принимая протон, превращается в кислоту 2. Таким образом, в каждом из процессов 1-4 можно выделить две сопряженные пары кислота-основание: 1) $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$, 2) $\text{H}_3\text{SO}_4^+/\text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$, 3) $\text{H}_2\text{F}^+/\text{HF}$; HF/F^- , 4) $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$; $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$.

Другой важной характеристикой растворителей является их полярность. Чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя (ϵ), тем больше его полярность. Например, перечисленные выше растворители имеют следующие значения ϵ : H_2O ($\epsilon = 78$, $T = 298 \text{ K}$), H_2SO_4 ($\epsilon = 101$, $T = 298 \text{ K}$), $\text{HF}(\text{ж})$ ($\epsilon = 84$, $T = 357 \text{ K}$), $\text{NH}_3(\text{ж})$ ($\epsilon = 27$, $T = 213 \text{ K}$). В результате самоионизации происходит образование ионных пар, которые в полярных растворителях распадаются на отдельные ионы, т.е. диссоциируют. Так как протонные растворители обладают сильными сольватирующими свойствами, то и ионы в растворе, как правило, сольватированы (гидратированы в случае воды).

Апротонные растворители, подразделяются на две группы: полярные (а) и неполярные (б).

а) **полярные апротонные растворители** - обычно недиссоциирующие жидкости, обладающие сильным сольватирующим эффектом за счет донорно- акцепторных взаимодействий (есть неподеленные пары электронов). Примерами таких растворителей являются ацетонитрил (CH_3CN), диметилформамид ($(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$), диметилсульфоксид ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$).

б) **неполярные апротонные растворители** - недиссоциирующие жидкости, обладающие слабым сольватирующим эффектом (углеводороды, CCl_4 , CH_2Cl_2).

Как же образуются ионы при растворении различных веществ? Механизм образования ионов зависит от природы как растворенного вещества, так и растворителя. Рассмотрим некоторые примеры. Известно, что соли имеют ионную кристаллическую решетку. Например, в узлах кристалли-

ческой решетки NaCl располагаются ионы Na^+ и Cl^- . Энергия кристаллической решетки определяется суммарным кулоновским взаимодействием ионов. Если происходит растворение NaCl в каком-либо полярном растворителе, то кристаллическая решетка разрушается, при этом энергия затрачивается. Ионы Na^+ и Cl^- , переходя в раствор, сольватируются полярными молекулами растворителя. В этом случае энергия выделяется. Процесс растворения является энергетически выгодным, если энергия сольватации больше энергии кристаллической решетки.

При растворении веществ, состоящих из полярных молекул, первой стадией процесса растворения является **ионизация** ковалентной полярной связи донорным растворителем.

Рассмотрим растворение газообразного HCl в диэтиловом эфире $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и в воде H_2O . При взаимодействии молекул HCl с донорными растворителями происходит ионизация связи с образованием ионных пар: $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}]^+\text{Cl}^-$ и $(\text{H}_3\text{O})^+\text{Cl}^-$.

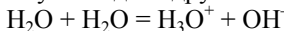
В растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью (для $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ $\epsilon \sim 2$) возникают преимущественно ионные пары. При переходе к среде с более высокой диэлектрической проницаемостью (для H_2O $\epsilon \sim 80$) электростатическое притяжение между ионами ослабляется, и образуются отдельные сольватированные ионы. Процесс перехода ионных пар в свободные ионы называют **диссоциацией**.

Таким образом, в зависимости от значения ϵ растворителя ионы, образовавшиеся в результате разрушения ионной кристаллической решетки или гетеролитического разрыва полярной связи, либо ассоциированы, либо находятся в растворе в виде отдельных ионов, окруженных сольватной оболочкой.

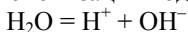
В растворителях с $\epsilon < 20$ существуют исключительно ионные пары, при $\epsilon > 40$ преобладают свободные сольватированные ионы.

В дальнейшем мы будем рассматривать только водные растворы.

Самоионизация воды. При ионизации воды H^+ переходит от одной молекулы воды к другой:



Приведенная реакция самоионизации воды является упрощенной и отражает лишь тот факт, что в водных растворах иона H^+ в свободном состоянии не существует, поскольку он прочно связан с молекулами воды. Ион гидроксония H_3O^+ подвергается дальнейшей гидратации вследствие возникновения водородных связей. При этом наименьшей по размеру частицей, реально существующей в воде и водных растворах, является H_9O_4^+ или $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$. Для целей данного курса не существенно, какое число молекул воды связано с H^+ в водном растворе. С учетом этого реакцию самоионизации воды кратко можно представить таким образом:



Константа этого равновесия есть **константа ионизации воды как кислоты по Бренстеду (K_a)**:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \times 10^{-16} \quad (T = 298 \text{ K})$$

Поскольку величина K_a очень мала, можно принять значение равновесной концентрации недиссоциированной H_2O равным начальной концентрации H_2O т.е. $[H_2O] = C_0(H_2O) = 55,6$ моль/л. Тогда величина $K_a \cdot 55,6 = [H^+][OH^-]$ также является константой. Обозначив $K_a \cdot 55,6 = K_w$, получим $K_w = [H^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$ ($T = 298\text{K}$). Константу K_w называют **ионным произведением воды**.

Концентрации ионов H^+ и OH^- в воде могут быть найдены комбинированием выражений для константы K_w и условий материального баланса или электронейтральности раствора.

Условие материального баланса, состоящее в том, что при ионизации воды образуются равные количества ионов H^+ и OH^- , имеет вид: $[H^+] = [OH^-]$. Это же уравнение может быть получено из условия электронейтральности раствора: положительными в растворе являются только ионы H^+ , а отрицательными – только OH^- . Поэтому $[H^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Как правило, эти концентрации записывают в логарифмической форме и практически используется значение:

$$pH = -\lg[H^+] = 7,0; \quad pOH = -\lg[OH^-] = 7,0$$

Учитывая величину K_w , для водных растворов при 298K соблюдается равенство:

$$pH + pOH = 14$$

По кислотно-основной шкале водных растворов чистая вода нейтральна. Если $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, раствор является кислым; при $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л раствор будет щелочным.

Ионное произведение K_w , как любая константа равновесия, остается постоянным как в кислых, так и в щелочных растворах, **K_w не зависит от концентрации компонентов, а зависит только от температуры**. Поскольку диссоциация воды – эндотермический процесс ($\Delta H_{\text{дисс}}^0 > 0$), то K_w увеличивается с ростом температуры (табл. 1).

Таблица 1. Значения K_w при некоторых температурах.

T, K	$K_w \cdot 10^{14}$
273	0,114
298	1,00
373	55,0

Общий подход к рассмотрению сложных равновесий в растворах включает следующие этапы:

1) Прежде всего, необходимо выявить **все процессы и написать реакции**, которые происходят в растворе, и затем написать **выражение констант** равновесия каждого из этих процессов.

2) Использовать **условие материального баланса**, которое означает, что для закрытой системы число атомов данного типа должно быть неизменным в течение всего времени протекания реакций. В некоторых случаях условие материального баланса может быть условием неизменности числа групп, включающих какой-то тип атомов. Например, условие материального баланса по сульфату может включать концентрации SO_4^{2-} и HSO_4^- , так как сульфатные группы присутствуют в растворе только в этих двух формах. Если существуют два вещества – источника одинаковых групп, то оба они должны быть учтены в уравнении материального баланса.

3) Применить **условие электронейтральности** раствора, суть которого состоит в том, что раствор, содержащий ионы, должен быть электронейтральным. В общем виде уравнение электронейтральности имеет вид:

$$\sum_i C_i Z_i = 0 \quad \text{или} \quad \sum_i C_i^+ Z_i^+ = \sum_i C_i^- Z_i^-$$

C_i – молярная концентрация i – ого иона; Z_i – заряд i – ого иона в единицах заряда электрона.

Приведенные выше уравнения означают, что сумма произведений молярных концентраций на заряд ионов должна быть одинаковой для положительных и отрицательных ионов.

В заключение отметим, что все процессы в данном пособии рассматриваются:

в замкнутой системе при постоянном (атмосферном) давлении и комнатной температуре. Это справедливо для водных растворов, поскольку небольшие колебания давления и небольшие изменения температуры на влияют на их свойства;

в приближении идеальных растворов, что справедливо для разбавленных водных растворов, поэтому в выражения констант равновесий включаются концентрации компонентов.

II. Сильные кислоты, сильные основания и их соли.

Сильные кислоты, сильные основания и их соли в водных растворах диссоциируют нацело и относятся к сильным электролитам. Поэтому для расчета pH и концентрации частиц в таких растворах достаточно учесть условия материального баланса и электронейтральности раствора, а также соотношение между $[H^+]$ и $[OH^-]$, которое определяется величиной K_w . Рассмотрим это на конкретных примерах.

Задача II.1. **Найти pH и концентрации всех частиц в 0,01 М растворе HBr.**

Решение: В водном растворе HBr источником H^+ являются кислота HBr и растворитель H_2O : $HBr = H^+ + Br^-$ и $H_2O = H^+ + OH^-$.

Поскольку HBr сильная кислота и диссоциирует полностью, очевидно, что в растворе HBr присутствуют ионы H^+ , OH^- и Br^- . Для расчета их концентраций и pH раствора запишем выражение для K_w (1), условие электронейтральности раствора (2) и условие материального баланса по брому (3):

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (1)$$

$$[H^+] = [OH^-] + [Br^-] \quad (2)$$

$$[Br^-] = C_0(HBr) = 0,01 \text{ моль/л.} \quad (3)$$

Комбинируя уравнение электронейтральности (2) и уравнение материального баланса (3), получаем:

$$[H^+] = [OH^-] + 0,01 \quad (4)$$

Так как в кислых растворах $[OH^-] < 10^{-7}$ моль/л, то в уравнении (4) можно пренебречь концентрацией $[OH^-]$ по сравнению с 0,01 моль/л. В результате получим:

$$[H^+] = 0,01 \text{ моль/л и } pH = 2$$

Для проверки сделанного допущения вычислим $[OH^-]$, подставив найденное значение $[H^+]$ в уравнение (1):

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

Действительно, значение $[OH^-] = 10^{-12}$ моль/л пренебрежимо мало по сравнению с $[H^+] = 10^{-2}$ моль/л, следовательно, сделанное выше пренебрежение совершенно справедливо.

Ответ: $pH = 2$; $[H^+] = [Br^-] = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $[OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-12}$

Таким образом, для расчета pH не слишком разбавленных водных растворов сильных кислот можно не учитывать концентрации ионов H^+ и OH^- , появляющихся в процессе диссоциации воды. Это обусловлено тем, что вода является очень слабым электролитом и, кроме того, ее диссоциация подавлена сильной кислотой. Концентрация H^+ в раство-

ре в этом случае совпадает с начальной концентрацией сильной кислоты (C_0), и следовательно, $pH = -\lg C_0$.

Задача П.2. Найти pH и концентрации всех частиц в $1,0 \cdot 10^{-7}$ М растворе HBr.

Решение: Как и в задаче П.1, используем выражение для ионного произведения воды K_w :

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (1)$$

условие материального баланса по бромиду:

$$C_0(\text{HBr}) = [Br^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \quad (2)$$

и условие электронейтральности:

$$[H^+] = [OH^-] + [Br^-] \quad (3)$$

Комбинируя уравнения материального баланса и электронейтральности, получаем:

$$[H^+] = [OH^-] + 1,0 \cdot 10^{-7} \quad (4)$$

Поскольку раствор очень разбавлен, величиной $[OH^-]$ по сравнению со значением $1,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л в уравнении (4) пренебречь нельзя. Необходимо точное решение уравнений (1) и (4). Выразим $[OH^-]$ из уравнения (4) и подставим в (1):

$$[OH^-] = [H^+] - 1,0 \cdot 10^{-7}$$
$$[H^+]^2 - 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot [H^+] - 1,0 \cdot 10^{-14} = 0$$

Решая квадратное уравнение и принимая во внимание только положительный корень, получаем:

$$[H^+] = 1,62 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л, } pH = 6,79.$$

Концентрацию $[OH^-]$ найдем, используя уравнение (1):

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = 0,62 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

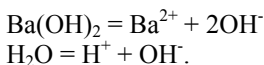
Очевидно, что значение $[OH^-] = 0,62 \cdot 10^{-7}$ моль/л сопоставимо со значением $[H^+] = 1,62 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Ответ: $pH = 6,79$; $[H^+] = 1,62 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $[OH^-] = 0,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Таким образом, для вычисления pH очень разбавленных растворов сильных кислот ($C_0 < 10^{-6}$ моль/л) необходимо учитывать концентрацию ионов H^+ и OH^- , появляющихся в процессе диссоциации воды. Обратим внимание, что это заключение справедливо и для водных растворов очень разбавленных сильных оснований.

Задача П.3. Найти pH и концентрации всех частиц в 0,001 М растворе $Va(OH)_2$.

Решение: В водном растворе $Va(OH)_2$ источниками OH^- являются $Va(OH)_2$ и вода:



Поскольку $\text{Ba}(\text{OH})_2$ сильное основание (по Аррениусу) и диссоциирует полностью, очевидно, что в растворе присутствуют ионы: H^+ , OH^- и Ba^{2+} . Для расчета их концентраций и pH запишем выражение для K_w (1), условие материального баланса по барии (2) и условие электронейтральности (3):

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (1)$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = C_0(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \quad (2)$$

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Ba}^{2+}] = [\text{OH}^-] \quad (3)$$

Обратим внимание, что в уравнении электронейтральности (3) перед концентрацией Ba^{2+} стоит коэффициент 2, поскольку заряд этого иона в два раза больше, чем иона H^+ .

Комбинируя (2) и (3), получаем:

$$[\text{H}^+] + 2,0 \cdot 10^{-3} = [\text{OH}^-] \quad (4)$$

Поскольку в щелочном растворе $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л, величиной $[\text{H}^+]$ по сравнению с концентрацией $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л в уравнении (4) можно пренебречь. В результате получим концентрацию гидроксид-ионов: $[\text{OH}^-] = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Подставив значение $[\text{OH}^-]$ в уравнение (1), найдем $[\text{H}^+] = 5,0 \cdot 10^{-12}$ моль/л. Эта величина действительно пренебрежимо мала по сравнению с $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, т.е. сделанное выше допущение вполне обосновано. Следовательно, $\text{pH} = 11,3$.

Ответ: $\text{pH} = 11,3$; $[\text{Ba}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{OH}^-] = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{H}^+] = 5,0 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

Задача П.4. Найти pH 0,02 М раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Решение: Соль $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ является солью сильного основания $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и сильной кислоты HNO_3 и относится к сильным электролитам. В водном растворе она полностью диссоциирует с образованием **ионов Ba^{2+} и NO_3^- , которые не принимают участия в кислотно-основных взаимодействиях с водой.** Поэтому источником H^+ в этом случае является только вода, а именно ее диссоциация: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ и $\text{pH} = 7$. Докажем это, используя обычный подход.

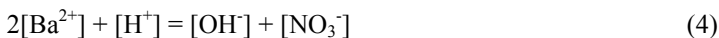
Для расчета pH раствора этой соли напишем выражение для K_w (1), условия материального баланса по барии (2), нитрату (3) и условие электронейтральности (4):

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (1)$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = C_0(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 0,02 \text{ моль/л} \quad (2)$$

$$[\text{NO}_3^-] = 2C_0(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 0,04 \text{ моль/л} \quad (3)$$

(1 моль $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ диссоциирует с образованием двух молей NO_3^-)



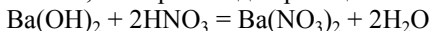
Комбинируя условие электронейтральности (4) и материального баланса (2), (3), получим $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, затем из уравнения (1) получим $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л и $\text{pH} = 7$. Последнее свидетельствует о *нейтральной среде в растворе соли, образованной сильным основанием и сильной кислотой*.

Ответ: $\text{pH} = 7$.

Задача II.5. Найти pH раствора, полученного смешиванием 0,5 л 0,04 М раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и 0,5 л 0,08 М раствора HNO_3 .

Решение: При смешивании равных объемов двух растворов объем конечного раствора увеличивается в 2 раза и будет равен 1 л, при этом концентрации компонентов уменьшаются в 2 раза и становятся равными $C_0(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0,02$ моль/л; $C_0(\text{HNO}_3) = 0,04$ моль/л.

В растворе не могут существовать вместе сильная кислота и сильное основание, т.к. происходит реакция нейтрализации:



Или в ионной форме:



Эта реакция является практически необратимой, так как ее константа равновесия очень велика:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{1,8 \cdot 10^{-16}} = 0,56 \cdot 10^{16}$$

Поэтому конечный раствор в результате полной нейтрализации (на 1 моль $\text{Ba}(\text{OH})_2$ требуется 2 моля HNO_3) содержит только соль $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, концентрация которой равна 0,02 моль/л.

Дальнейшее решение этой задачи сводится к решению задачи II.4.

Ответ: $\text{pH} = 7$.

Задача II.6. Найти pH раствора, полученного смешиванием 0,8 л 0,010 М раствора HNO_3 и 0,2 л 0,015 М раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Решение: При смешивании 0,8 л 0,010 М HNO_3 и 0,2 л 0,015 М $\text{Ba}(\text{OH})_2$ объем конечного раствора становится равным 1 л, а концентрации компонентов 0,008 моль/л HNO_3 и 0,003 моль/л $\text{Ba}(\text{OH})_2$. В результате протекания реакции нейтрализации в конечном растворе присутствует соль $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0,003 моль/л и остается сильная кислота HNO_3 с концентрацией 0,002 моль/л. Поскольку $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ не дает вклада в pH раствора (см. задачу II.4), решение задачи сводится к вычислению pH 0,002 М раствора сильной кислоты HNO_3 . Оно аналогично решению задачи II.1.

Ответ: $\text{pH} = -\lg 2 \cdot 10^{-3} = 2,7$.

III. Слабые одноосновные кислоты и основания.

Большинство кислот в водных растворах при обычных концентрациях диссоциируют частично. Такие кислоты называют слабыми. Кроме того, их называют *одноосновными, если они являются донорами одного протона*. Аналогично, к слабым основаниям относят основания, которые не полностью ионизируются (протонируются) в водных растворах.

В водном растворе слабой кислоты HA устанавливаются два кислотно-основных равновесия:



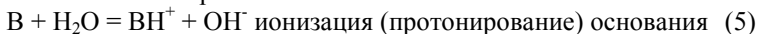
Равновесие (1) характеризуется константой ионизации кислоты

$$K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3)$$

и равновесие (2) - ионным произведением воды

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (4).$$

В водном растворе слабого основания В также устанавливаются два кислотно-основных равновесия:



и диссоциация воды – реакция (2). Равновесие (5) характеризуется константой ионизации (протонирования) основания:

$$K_b(\text{B}) = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (6).$$

Обратим внимание на то, что слабые кислоты (основания) имеют значения $K_a(K_b) < 10^{-4}$. Для сопряженной пары кислота (HA) и основание (A^-), так же как и для сопряженной пары основание (B) и кислота (BH^+) выполняются соотношения:

$$K_a(\text{HA}) \cdot K_b(\text{A}^-) = K_w$$

$$K_b(\text{B}) \cdot K_a(\text{BH}^+) = K_w$$

Эти соотношения для сопряженных пар HA/A^- и B/BH^+ позволяют определить K_a , если известна K_b , и наоборот.

Обсудим подходы и приближения, которые используются в расчетах pH и концентраций частиц в водных растворах слабых кислот и оснований.

В водном растворе слабой кислоты НА присутствуют частицы НА, А⁻, Н⁺, и ОН⁻, образующиеся в реакциях (1) и (2). Для расчета четырех концентраций частиц необходимо четыре уравнения. Выражения констант двух равновесий (1) и (2) дадут два уравнения (3) и (4). Два других уравнения получим, записав условия материального баланса (7) и электронейтральности (8):

$$C_0(\text{НА}) = [\text{НА}] + [\text{А}^-] \quad (7)$$

$$[\text{Н}^+] = [\text{ОН}^-] + [\text{А}^-] \quad (8).$$

Если известны $C_0(\text{НА})$ и $K_a(\text{НА})$, то решая совместно уравнения (3), (4) и (7), (8) можно найти концентрации всех частиц и рН раствора. Однако это трудоемкий процесс и для его упрощения используют ряд допущений. Для практически важных случаев водных растворов слабых кислот обычно допускается, что реакция диссоциации воды, как очень слабого электролита, подавлена присутствием кислоты. Это реализуется для растворов кислот с $\text{pH} < 6$ ($[\text{Н}^+] > 10^{-6}$ моль/л) и по существу означает, что основным источником Н^+ в растворе является слабая кислота, а концентрация ионов ОН^- , появляющихся только в процессе диссоциации воды пренебрежимо мала по сравнению со всеми другими концентрациями.

С учетом этого допущения уравнение (8) можно записать как:

$$[\text{Н}^+] = [\text{А}^-] \quad (9).$$

Комбинируя уравнения (3), (7) и (9) получим:

$$K_a = \frac{[\text{Н}^+]^2}{C_0(\text{НА}) - [\text{Н}^+]} = \frac{[\text{А}^-]^2}{C_0(\text{НА}) - [\text{А}^-]} \quad (10).$$

Решая уравнение (10) (оно является квадратным относительно $[\text{Н}^+]$ или $[\text{А}^-]$), рассчитываем $[\text{Н}^+]$ и $[\text{А}^-]$. Используя уравнения (4) и (7), находим $[\text{ОН}^-]$ и $[\text{НА}]$.

Часто при рассмотрении кислотно-основных равновесий в растворах слабых кислот используют степень диссоциации кислоты (α) – отношение числа продиссоциировавших молекул к общему числу молекул кислоты, введенных в раствор ($\alpha = [\text{А}^-]/C_0(\text{НА}) = [\text{Н}^+]/C_0(\text{НА})$). В этом случае уравнения (7), (9) и (10) принимают вид:

$$[\text{А}^-] = [\text{Н}^+] = \alpha \cdot C_0(\text{НА}) \quad (11),$$

$$[\text{НА}] = C_0(\text{НА}) \cdot (1 - \alpha) \quad (12),$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 C_0(\text{НА})}{1 - \alpha} \quad (13).$$

Для водных растворов слабых кислот одновременно с рассмотренным выше допущением иногда принимают, что $\alpha \ll 1$ или $C_0(\text{НА}) \approx [\text{НА}]$. Это реализуется при выполнении соотношения $K_a(\text{НА})/C_0(\text{НА}) < 10^{-3}$. Уравнения (10) и (13) в этом случае принимают вид:

$$K_a = [\text{Н}^+]^2/C_0(\text{НА}) = [\text{А}^-]^2/C_0(\text{НА})$$

$$K_a = \alpha^2 C_0(\text{HA})$$

В водном растворе слабого основания В присутствуют частицы В, BH^+ , H^+ и OH^- , образующиеся в реакциях (2) и (5). Для расчета концентраций этих частиц используем выражения констант двух равновесий (4), (6), а также уравнения материального баланса (14) и электронейтральности (15):

$$C_0(\text{B}) = [\text{B}] + [\text{BH}^+] \quad (14)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] \quad (15).$$

Решая совместно уравнения (4), (6), (14) и (15) можно определить концентрации всех частиц и рН раствора. Как и в случае растворов слабых кислот, этот процесс можно упростить, используя ряд аналогичных допущений.

Задача III.1. Найти рН, концентрации всех частиц и степень диссоциации α 0,01 М раствора уксусной кислоты НОАс ($K_a=1,8 \cdot 10^{-5}$).

Решение: Напишем выражения двух констант равновесия, которые существуют в водном растворе НОАс:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} \quad (1)$$

$$K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+] \quad (2)$$

условие материального баланса по ацетату:

$$C_0(\text{HOAc}) = [\text{HOAc}] + [\text{OAc}^-], \quad (3)$$

и условие электронейтральности раствора:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{OAc}^-] \quad (4).$$

Поскольку раствор является кислым, т.е. $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ моль/л, то в первом приближении можно пренебречь $[\text{OH}^-]$ по сравнению с $[\text{OAc}^-]$, и уравнение (4) принимает вид:

$$[\text{H}^+] = [\text{OAc}^-] \quad (5)$$

Это означает, что *в данном случае мы пренебрегаем диссоциацией воды (она подавлена), а источником ионов H^+ является только кислота НОАс.*

Второе допущение следующее: НОАс – слабый электролит – диссоциирует в незначительной степени, поэтому *можно принять равновесную концентрацию НОАс равной начальной концентрации кислоты*, т.е.

$$[\text{HOAc}] = C_0(\text{HOAc}) \quad (6)$$

Рассчитаем степень диссоциации α по упрощенной формуле:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}}} = 4,24 \cdot 10^{-2} \text{ или } 4,24\%.$$

Используя выражения (5) и (6), из уравнения (1) найдем:

$$[H^+] = [OAc^-] = \sqrt{K_a C_0} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л; pH} = 3,37.$$

$$\text{Из уравнения (2) найдем } [OH^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,24 \cdot 10^{-4}} = 2,36 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Действительно, величина $[OH^-]$ пренебрежимо мала по сравнению с $[OAc^-]$ и допущение (5) справедливо. Подстановка полученных данных в уравнение (3) показывает, что оно удовлетворяется в пределах 4% погрешности:

$$[HOAc] + [OAc^-] = 1,00 \cdot 10^{-2} + 4,24 \cdot 10^{-4} = 1,04 \cdot 10^{-2}.$$

Эта погрешность возникла из-за использования приближенной формулы расчета α .

Ответ: pH = 3,4; $[H^+] = [OAc^-] = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[OH^-] = 2,4 \cdot 10^{-11}$ моль/л; $\alpha = 4,24\%$.

Таким образом, для растворов обычных концентраций ($10^{-1} - 10^{-2}$) слабых кислот ($K_a < 10^{-5}$) при расчетах можно использовать следующие допущения:

ионы H^+ образуются только из кислоты, а диссоциацией воды можно пренебречь.

равновесная концентрация недиссоциированной HOAc практически равна начальной концентрации: $[HOAc] = C_0(HOAc)$;

при расчете α использовать приближенное уравнение, т.к. $\alpha \ll 1$.

Задача III.2. Найти pH и концентрации всех частиц в растворе, полученном смешиванием 0,5 л $2,0 \cdot 10^{-3}$ М HCl и 0,5 л $2,0 \cdot 10^{-3}$ М HCN ($K_a = 6,2 \cdot 10^{-10}$).

Решение: После смешивания объем раствора равен 1 л, концентрации кислот уменьшаются в два раза и становятся равными $C_0(HCl) = C_0(HCN) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Далее записываем выражения констант двух равновесий:

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = 6,2 \cdot 10^{-10}, \quad (1) \quad K_w = [OH^-] \cdot [H^+] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (2),$$

условие материального баланса по цианиду:

$$C_0(HCN) = [HCN] + [CN^-] \quad (3),$$

условие материального баланса по хлору:

$$C_0(\text{HCl}) = [\text{Cl}^-] \quad (4),$$

условие электронейтральности:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CN}^-] + [\text{Cl}^-] \quad (5)$$

Источником ионов H^+ является как сильная кислота HCl , так и слабые кислоты HCN и H_2O . Поскольку HCN и H_2O очень слабые кислоты и к тому же их диссоциация подавлена сильной кислотой, то уравнения (3) и (5) можно упростить, пренебрегая концентрациями CN^- и OH^- .

$$C_0(\text{HCN}) = [\text{HCN}] \quad (6) \quad [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что источником H^+ в этой системе является только сильная кислота HCl . Используя уравнения (7) и (4), получаем:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = C_0(\text{HCl}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л. Соответственно, } \text{pH} = 3,0.$$

Из уравнений (1) и (6) можно найти $[\text{CN}^-]$:

$$[\text{CN}^-] = \frac{K_a \cdot C_0(\text{HCN})}{[\text{H}^+]} = \frac{6,2 \cdot 10^{-10} * 1,0 \cdot 10^{-3}}{1,0 * 10^{-3}} = 6,2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Из уравнения (2) находим $[\text{OH}^-]$:

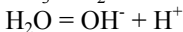
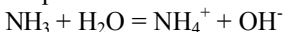
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, полученные низкие значения $[\text{CN}^-]$ и $[\text{OH}^-]$ подтверждают правомерность использованных допущений.

Ответ: $\text{pH} = 3$; $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$; $[\text{CN}^-] = 6,2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$; $[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$

Задача III.3. Найти pH и концентрации всех частиц в $0,01 \text{ M}$ растворе NH_3 ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Решение: Подход к решению задачи такой же, как и для слабых кислот. Сначала определяем кислотно-основные реакции, протекающие в растворе:



Записываем выражения констант равновесия для этих реакций:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad (1)$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (2),$$

условие материального баланса

$$C_0(\text{NH}_3) = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \quad (3)$$

и условие электронейтральности:

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] \quad (4)$$

Поскольку основание NH_3 – слабое, в уравнении (3) можно пренебречь величиной $[\text{NH}_4^+]$:

$$C_0(\text{NH}_3) = [\text{NH}_3] \quad (5)$$

Раствор имеет щелочную реакцию среды, поэтому величиной $[\text{H}^+]$ по сравнению с $[\text{OH}^-]$ в уравнении (4) можно пренебречь:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] \quad (6)$$

Подставляя выражения (5) и (6) в уравнение (1) и решая полученное квадратное уравнение относительно $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-]^2 = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}; \text{ находим } [\text{OH}^-] = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

С учетом уравнений (2) и (6) получаем:

$$[\text{H}^+] = 2,36 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л; } [\text{NH}_4^+] = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л; } \text{pH} = 10,6.$$

Ответ: pH = 10,6; $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{H}^+] = 2,4 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

Таким образом, для растворов слабых оснований используются те же приближения, что и для растворов слабых кислот (см. задачу III.1), а именно:

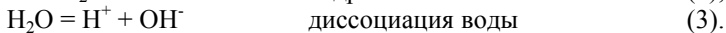
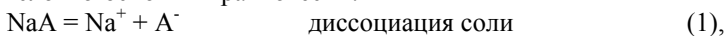
ионы OH^- образуются только в реакции протонирования основания, а диссоциацией воды можно пренебречь;

равновесная концентрация B равна начальной концентрации: $[B] = C_0(B)$.

IV. Соли сильных оснований и слабых кислот. Соли слабых оснований и сильных кислот.

Соли сильных оснований и слабых кислот и соли слабых оснований и сильных кислот относятся к сильным электролитам и в водном растворе полностью диссоциируют на катионы и анионы. Вместе с тем, в отличие от водных растворов солей сильных оснований и сильных кислот, которые имеют $pH=7$ (см. задачу II-4), водные растворы солей сильных оснований и слабых кислот имеют щелочную среду, т.е. $pH > 7$, а водные растворы солей слабых оснований и сильных кислот имеют кислую среду, т.е. $pH < 7$. Такое взаимодействие соли с водой Аррениус назвал гидролизом («разложение водой»). Рассмотрим примеры.

Растворение в воде соли NaA сильного основания $NaOH$ и слабой кислоты HA сопровождается ее полной диссоциацией и установлением двух кислотно-основных равновесий:



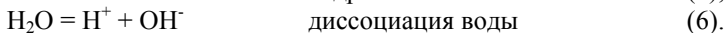
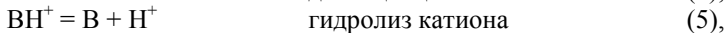
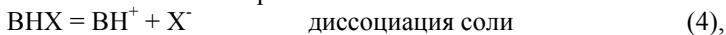
Подчеркнем, что реакция (1) протекает нацело, поэтому $C_0(NaA) = C_0(A^-)$. Реакция (3) характеризуется, как обычно, $K_w = [H^+][OH^-]$. Равновесие (2) ответственно за щелочную реакцию среды водного раствора этой соли и характеризуется по Аррениусу константой гидролиза аниона:

$$K_h(A^-) = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]}.$$

Гидролиз аниона A^- (реакция 2) соответствует по Бренстеду равновесию, которое устанавливается в водном растворе слабого основания A^- и, естественно, выполняется равенство:

$$K_h(A^-) = K_b(A^-) = K_w / K_a(HA)$$

Растворение в воде соли BHX слабого основания B и сильной кислоты HX также сопровождается ее полной диссоциацией и установлением двух кислотно-основных равновесий:



Реакция (4) протекает нацело, поэтому $C_0(BHX) = C_0(BH^+)$. Реакция (6) характеризуется K_w . Равновесие (5) ответственно за кислую среду в растворе этой соли и характеризуется по Аррениусу константой гидролиза катиона BH^+ :

$$K_h(BH^+) = \frac{[BH^+]}{[B][H^+]}.$$

Гидролиз катиона BH^+ (реакция 5) соответствует по Бренстеду равновесию, которое устанавливается в водном растворе слабой кислоты BH^+ и, естественно, выполняется равенство:

$$K_h(\text{BH}^+) = K_a(\text{BH}^+) = K_w / K_b(\text{B}).$$

Таким образом:

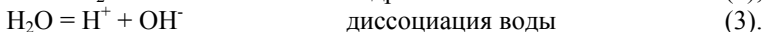
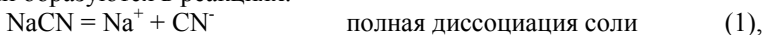
- Процесс гидролиза соли NaA сильного основания (NaOH) и слабой кислоты (HA) эквивалентен по Бренстеду процессу взаимодействия с водой слабого основания (A^-), концентрация которого $C_0(\text{A}^-) = C_0(\text{NaA})$;
- Процесс гидролиза соли BHX слабого основания (B) и сильной кислоты (HX) эквивалентен по Бренстеду процессу взаимодействия с водой слабой кислоты BH^+ , концентрация которой $C_0(\text{BH}^+) = C_0(\text{BHX})$.

Поэтому для расчета pH и концентраций частиц в водных растворах солей слабых кислот и сильных оснований или солей сильных кислот и слабых оснований полностью справедливы подходы, рассмотренные в разделе III для растворов слабых кислот и оснований.

Задача IV.1. Найти pH и концентрации всех частиц в 0,01 М растворе NaCN . $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$.

Решение: NaCN является солью сильного основания NaOH и слабой кислоты HCN . При растворении эта соль полностью диссоциирует на ионы Na^+ и CN^- , а гидролиз аниона CN^- (слабое основание по Бренстеду) приводит к щелочной реакции среды.

В растворе присутствуют пять типов частиц Na^+ , CN^- , HCN , H^+ , OH^- . Они образуются в реакциях:



Для определения пяти концентраций частиц необходимо пять уравнений. Выражения констант двух равновесий (реакции 2 и 3) дадут нам два уравнения:

$$K_h(\text{CN}^-) = K_b(\text{CN}^-) = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \quad (4),$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (5).$$

Еще три уравнения получаем из условий материального баланса по цианиду и натрию (уравнения 6 и 7) и условия электронейтральности (уравнение 8):

$$C_0(\text{NaCN}) = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] = 0,01 \text{ моль/л} \quad (6),$$

$$C_0(\text{NaCN}) = [\text{Na}^+] = 0,01 \text{ моль/л} \quad (7),$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CN}^-] \quad (8).$$

Комбинируя (6), (7), (8), получим:

$$[\text{H}^+] + [\text{HCN}] = [\text{OH}^-] \quad (9)$$

Поскольку раствор является щелочным, величина $[\text{H}^+]$ в уравнении (9) пренебрежимо мала, т.е.

$$[\text{HCN}] = [\text{OH}^-] \quad (10)$$

Пренебрегая величиной $[\text{HCN}]$ по сравнению с $[\text{CN}^-]$ в уравнении (6) получаем:

$$[\text{CN}^-] = 0,01 \text{ моль/л} \quad (11)$$

Подстановка (10) и (11) в выражение K_b дает:

$$[\text{OH}^-]^2 = 1,61 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} = 1,61 \cdot 10^{-7}$$

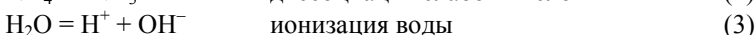
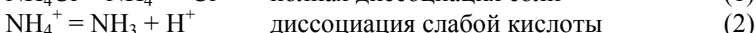
$[\text{OH}^-] = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{HCN}] = [\text{OH}^-] = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л Из (5) находим $[\text{H}^+] = 2,5 \cdot 10^{-11}$ моль/л; $\text{pH} = 10,6$

Ответ: $\text{pH} = 10,6$; $[\text{H}^+] = 2,5 \cdot 10^{-11}$ моль/л; $[\text{OH}^-] = [\text{HCN}] = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{CN}^-] = [\text{Na}^+] = 0,01$ моль/л.

Задача IV.2. Рассчитать концентрации всех частиц и pH водного раствора $0,01 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ($K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Решение. NH_4Cl является солью слабого основания NH_3 и сильной кислоты HCl . При растворении эта соль полностью диссоциирует на ионы NH_4^+ и Cl^- , а образовавшийся ион NH_4^+ (слабая кислота по Бренстеду) частично диссоциирует в растворе, обуславливая кислую среду.

В растворе присутствуют частицы пяти типов NH_4^+ , NH_3 , Cl^- , H^+ и OH^- . Эти частицы образуются в реакциях:



Запишем выражения констант двух кислотно-основных равновесий:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (4) \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (5)$$

Константу ионизации кислоты NH_4^+ вычислим по уравнению:

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}. \quad (6)$$

Используя условие материального баланса по хлору, получим:

$$[\text{Cl}^-] = C_0(\text{NH}_4\text{Cl}) = 10^{-2} \text{ моль/л} \quad (7).$$

Из условия электронейтральности раствора следует:

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]. \quad (8)$$

Поскольку раствор является кислым и $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ моль/л, то величиной $[\text{OH}^-]$ можно пренебречь по сравнению с $[\text{Cl}^-] = 10^{-2}$ моль/л, тогда ус-

ловие электронейтральности принимает вид:

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] \quad (9).$$

Пренебрегая диссоциацией воды (3), т.е. считая, что источником ионов H^+ является только NH_4^+ (см. задачу III.1), получим:

$$[\text{H}^+] = [\text{NH}_3] \quad (10)$$

Принимая равновесную концентрацию $[\text{NH}_4^+]$, как слабого электролита, равной $C_o(\text{NH}_4\text{Cl}) = 10^{-2}$ моль/л, из (4) с учетом (10), найдем $[\text{H}^+]$:

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_o(\text{NH}_4^+)}; [\text{H}^+]^2 = 5,6 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2} = 5,6 \cdot 10^{-12}; [\text{H}^+] = 2,4 \cdot 10^{-6}$$

моль/л и $\text{pH} = 5,6$.

Из уравнения (10) находим $[\text{NH}_3] = 2,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Ионы OH^- образуются только в реакции (3): $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = 4,2 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Ответ: $[\text{Cl}^-] = [\text{NH}_4^+] = 10^{-2}$ моль/л, $[\text{NH}_3] = [\text{H}^+] = 2,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[\text{OH}^-] = 4,2 \cdot 10^{-9}$ моль/л, $\text{pH} = 5,6$.

V. Кислоты и основания средней силы.

К кислотам и основаниям средней силы относятся кислоты и основания, имеющие значения K_a и K_b в интервале $10^{-1} - 10^{-4}$.

Подходы к расчету pH и концентраций частиц, присутствующих в растворах кислот и оснований средней силы те же, что и для растворов слабых кислот и оснований (раздел III). Отличие состоит в том, что для растворов кислот (оснований) средней силы **недопустимо** приближение о примерном равенстве равновесного значения концентрации кислоты (основания) ее начальному значению: $[HA] \neq C_0(HA)$.

Задача V.1. Найти степень диссоциации α и pH 0,001 М раствора кислоты HA ($K_a = 1,0 \cdot 10^{-2}$).

Решение: Записываем выражения констант двух равновесий:



$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = 1,0 \cdot 10^{-2} \quad (1)$$

$$K_w = [H^+] [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (2),$$

условие материального баланса:

$$C_0(HA) = [HA] + [A^-] = 0,001 \quad (3),$$

условие электронейтральности:

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (4).$$

Ранее для слабых кислот (см. задачу III.1) показано, что в уравнении электронейтральности раствора можно пренебречь $[OH^-]$ по сравнению с $[H^+]$, т.к. раствор является кислым. Это приближение тем более справедливо для кислот средней силы, и уравнение (4) приводится к виду:

$$[H^+] = [A^-] \quad (5).$$

Уравнение (1) с учетом уравнений (3) и (5) преобразуется к виду:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_0(HA) - [H^+]} \quad (6).$$

Подставив в это уравнение значения K_a и $C_0(HA)$ получим:

$$[H^+]^2 + 1,0 \cdot 10^{-2}[H^+] - 1,0 \cdot 10^{-5} = 0$$

Решение квадратного уравнения дает: $[H^+] = 9,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH = -

$$\lg[H^+] = 3,1. \text{ Далее находим } \alpha: \alpha = \frac{[A^-]}{C_0(HA)} = \frac{9,2 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 0,92.$$

Эту задачу можно решить, используя уравнение: $K_a = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$

$$1,0 \cdot 10^{-2} = \frac{0,001 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \text{ или } \alpha^2 + 10 \cdot \alpha - 10 = 0$$

Решая квадратное уравнение, находим $\alpha = 0,92$ и далее рассчитываем $[H^+] = [A^-] = \alpha C_0 = 0,92 \cdot 10^{-3} = 9,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $pH = -\lg[H^+] = 3,1$.

Оба решения приводят к одинаковым ответам.

Ответ: $\alpha = 0,92$; $pH = 3,1$

Как видим, степень диссоциации кислот средней силы имеет весьма высокие значения. Поэтому подчеркнем еще раз, что для кислот средней силы нельзя использовать приближение о равенстве концентрации недиссоциированной НА и начальной концентрации кислоты. Кроме того, нельзя использовать приближенную формулу для вычисления степени диссоциации.

Задача V.2. Определить начальную концентрацию раствора основания В, если $K_b = 1,0 \cdot 10^{-3}$ и pH этого раствора равен 11.

Решение: При растворении в воде основания В протекают следующие реакции:



Из значения $pH = 11$ вычислим концентрацию $[OH^-] = K_w/[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-14}/1,0 \cdot 10^{-11} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Поскольку $[OH^-] \gg 10^{-7}$ моль/л, то процесс диссоциации воды подавлен и соответственно:

$$[BH^+] = [OH^-] = 10^{-3} \text{ моль/л} \quad (3)$$

Запишем выражение для K_b :

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{[BH^+][OH^-]}{C_0(B) - [BH^+]} \quad (4)$$

С учетом (3) уравнение (4) преобразуется к виду:

$$K_b = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3}}{C_0(B) - 1,0 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-3},$$

Решая это уравнение, получаем $C_0(B) = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Эту задачу можно решить и другим способом, используя степень протонирования основания $\alpha = \frac{[BH^+]}{C_0(B)} = \frac{[OH^-]}{C_0(B)}$. После нахождения $[OH^-] =$

$1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л запишем очевидные выражения:

$$[\text{OH}^-] = \alpha C_0(\text{B}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \quad (5),$$

$$K_b = \frac{C_0(\text{B})\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (6).$$

С учетом (5) уравнение (6) преобразуется к виду:

$$1,0 \cdot 10^{-3} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \cdot \alpha}{1 - \alpha}.$$

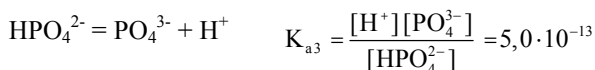
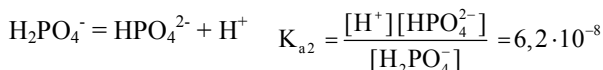
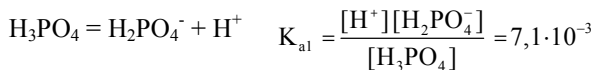
Решая это уравнение, получаем $\alpha = 0,5$ и затем из уравнения (5) находим $C_0(\text{B}) = 1,0 \cdot 10^{-3} / 0,5 = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Оба решения приводят к одинаковому ответу.

Ответ: $C_0(\text{B}) = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

VI. Многоосновные кислоты и их соли, образованные сильным основанием.

Многие кислоты являются *донорами двух и более протонов. Их называют многоосновными.* Поскольку отщепление одного протона от молекулы кислоты описывается соответствующим уравнением диссоциации, то для многоосновной кислоты всегда существует несколько стадий диссоциации, каждая из которых характеризуется своей константой равновесия (ступенчатой константой ионизации). Например, фосфорная кислота H_3PO_4 диссоциирует в три стадии:

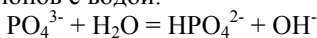


Из приведенного примера видно, что константа ионизации каждой последовательной стадии уменьшается по сравнению с предыдущей.

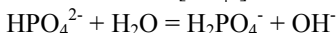
Уменьшение последовательных констант ионизации можно объяснить, исходя из электростатической модели кислоты, в соответствии с которой второй протон отрывается от частицы, имеющей на один отрицательный заряд больше, чем частица, от которой уходит первый протон и т.д. Таким образом, чем больший отрицательный заряд имеет частица, тем менее энергетически выгодно удаление положительно заряженного протона. В заключение отметим, что в случае многоосновных кислот, для которых последовательные константы ионизации отличаются очень сильно (как для H_3PO_4) основной вклад в концентрацию протонов вносит первая стадия.

В нашем курсе мы будем оценивать pH в растворах таких многоосновных кислот с учетом только первой стадии ионизации кислоты.

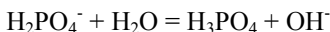
При вычислении величины pH растворов, содержащих соль слабой многоосновной кислоты и сильного основания необходимо принимать в расчет реакции взаимодействия анионов соли с водой, в которых проявляются их основные свойства, в результате чего раствор имеет щелочную среду. Например, для ортофосфата натрия Na_3PO_4 , который является сильным электролитом, можно записать следующие реакции взаимодействия анионов с водой:



$$K_{b1} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{5,0 \cdot 10^{-13}} = 2,0 \cdot 10^{-2}$$



$$K_{b2} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^{-7}$$



$$K_{b3} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,1 \cdot 10^{-3}} = 1,4 \cdot 10^{-12}$$

Константы K_{b1} , K_{b2} и K_{b3} являются константами основности иона PO_4^{3-} по первой, второй и третьей ступени, соответственно. Видно, что каждая следующая константа основности значительно меньше предыдущей. Это означает, что наибольший вклад в концентрацию гидроксид-ионов вносит первая стадия ионизации основания PO_4^{3-} .

В нашем курсе мы будем оценивать pH в растворах средних солей многоосновных кислот типа Na_3PO_4 с учетом только первой стадии.

Рассмотрим подход к оценке pH в растворах кислых солей многоосновных кислот типа Na_2HPO_4 или NaH_2PO_4 .

Кислотно-основные равновесия в водном растворе Na_2HPO_4 следующие:



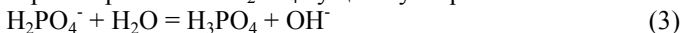
Анион HPO_4^{2-} проявляет амфотерные свойства, т.к. может быть как донором, так и акцептором протонов. HPO_4^{2-} в реакции (1) - основание, а в реакции (2) – кислота.

Сопоставим константы равновесия реакций (1) и (2):

$$K_b(\text{HPO}_4^{2-}) = 1,6 \cdot 10^{-7}; K_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 5,0 \cdot 10^{-13}$$

Видно, что основные свойства HPO_4^{2-} существенно выше, чем кислотные. Это означает, что основной вклад в pH раствора соли Na_2HPO_4 вносит реакция (1), и среда в растворе будет щелочная.

В растворе соли NaH_2PO_4 существуют равновесия:



Из сопоставления констант этих равновесий $K_b(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 1,4 \cdot 10^{-12}$; $K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,2 \cdot 10^{-8}$ следует, что среда в растворе соли NaH_2PO_4 будет кислая. Для оценки pH в растворе мы будем учитывать только равновесие (4) с наибольшей величиной константы равновесия.

Одним из важных следствий амфотерности ионов является то, что растворы смеси солей типа NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 будут обладать буферными свойствами (см. раздел VII).

Задача VI.1. Оценить pH и концентрации всех частиц в 10^{-2} М растворе H_3PO_4 . $K_{a1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 5,0 \cdot 10^{-13}$.

Решение. Основной вклад в концентрацию $[\text{H}^+]$ вносит первая стадия

диссоциации H_3PO_4 :



поэтому решение задачи сводится к определению pH в растворе одноосновной кислоты средней силы. В этом случае можно пренебречь диссоциацией воды и принять, что $[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, но нельзя пренебречь диссоциацией кислоты, т.е. нельзя приравнять равновесную концентрацию H_3PO_4 ее начальной концентрации: $[\text{H}_3\text{PO}_4] \neq C_0(\text{H}_3\text{PO}_4)$.

Из выражения $K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$ с использованием выше описанных

допущений получаем уравнение:

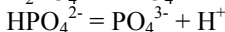
$$7,1 \cdot 10^{-3} = \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-2} - [\text{H}^+]}$$
 или $[\text{H}^+]^2 + 7,1 \cdot 10^{-3} [\text{H}^+] - 7,1 \cdot 10^{-5} = 0$

Решая это уравнение, получаем $[\text{H}^+] = 5,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $\text{pH} = 2,3$.

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}; [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}^+] = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 10^{-2} - [\text{H}^+] = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Наряду с частицами H^+ , OH^- , H_3PO_4 и H_2PO_4^- в растворе H_3PO_4 присутствуют частицы HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} . Эти частицы образуются за счет установления равновесий:



Их концентрации можно оценить из значений констант K_{a2} и K_{a3} :

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 5,6 \cdot 10^{-3}}{5,6 \cdot 10^{-3}} = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л},$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_{a3} \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]} = \frac{5,0 \cdot 10^{-13} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8}}{5,6 \cdot 10^{-3}} = 5,5 \cdot 10^{-18} \text{ моль/л}.$$

Отметим, что $[\text{HPO}_4^{2-}]$ и $[\text{PO}_4^{3-}] \ll C_0(\text{H}_3\text{PO}_4)$, т.е. диссоциация H_3PO_4 по второй и третьей ступеням незначительна по сравнению с диссоциацией по первой ступени.

Ответ: $\text{pH} = 2,3$; $[\text{H}^+] = 5,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-11}$ моль/л; $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 5,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{HPO}_4^{2-}] = 6,2 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $[\text{PO}_4^{3-}] = 5,5 \cdot 10^{-18}$ моль/л.

Задача VI.2.

Оценить pH и концентрации всех частиц в:

а) 10^{-2} М растворе Na_3PO_4

б) 10^{-2} М растворе гидрофосфата натрия Na_2HPO_4

в) 10^{-2} М растворе дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4

Решение задачи V.2.а. Как следует из части V.2, при растворении соли фосфата Na_3PO_4 вследствие взаимодействия аниона PO_4^{3-} с водой раствор будет обладать щелочными свойствами. Константа основности этого иона равна $2 \cdot 10^{-2}$, что свидетельствует о том, что анион является основанием средней силы. Из этого следует, что при расчете pH среды пренебрегаем вкладом реакции диссоциации воды, но не пренебрегаем концентрацией ионов HPO_4^{2-} , так как высока степень гидролиза аниона PO_4^{3-} .

Записываем выражение K_{b1} и учитываем приближение

$$[\text{OH}^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$K_{b1} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-][\text{OH}^-]}{C_0 - [\text{OH}^-]} = 2,0 \cdot 10^{-2}$$

Получаем квадратное уравнение: $[\text{OH}^-]^2 + 2 \cdot 10^{-2}[\text{OH}^-] - 2 \cdot 10^{-4} = 0$. Решаем это уравнение и находим $[\text{OH}^-] = 7,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,3 \cdot 10^{-3}} = 1,4 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л и pH} = 11,9.$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = C_0 - [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} - 7,3 \cdot 10^{-3} = 2,7 \cdot 10^{-3}.$$

Ответ: pH = 11,9; $[\text{H}^+] = 1,4 \cdot 10^{-12}$ моль/л; $[\text{OH}^-] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 7,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{PO}_4^{3-}] = 2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{Na}^+] = 10^{-2}$ моль/л.

Решение задачи VI.2.б. Выше было показано, что среда в растворе этой соли щелочная, и pH раствора можно вычислить, учитывая только равновесие (1), для которого $K_b(\text{HPO}_4^{2-}) = 1,6 \cdot 10^{-7}$, что указывает на то, что анион HPO_4^{2-} является слабым основанием. В данном случае, разумеется, следует пренебречь диссоциацией воды, принять $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{OH}^-]$ и $[\text{HPO}_4^{2-}] \approx C_0$, как для слабых оснований, а далее производить вычисления, исходя из выражения K_b :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{и } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_0} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-2}} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л; } [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,0 \cdot 10^{-5}} = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л;}$$

$$\text{pH} = 9,6$$

Ответ: pH = 9,6; $[\text{H}^+] = 2,5 \cdot 10^{-10}$ моль/л; $[\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[\text{HPO}_4^{2-}] \sim 10^{-2}$ моль/л. $[\text{Na}^+] = 10^{-2}$ моль/л.

Решение задачи VI.2.в. Для вычисления pH среды раствора NaH_2PO_4 следует рассматривать равновесие (4), а остальными реакциями пренебре-

гаем. Так как кислота H_2PO_4^- является слабой кислотой ($K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$), то в этом случае, как это мы уже рассматривали выше в главе III, можно пренебречь диссоциацией воды и сделать следующие приближения: принять $[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}^+]$ и $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx C_0$, а далее производить вычисления, исходя из выражения K_{a2} :

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_0(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ и } [\text{H}^+]^2 = 6,2 \cdot 10^{-10}, \text{ откуда}$$

$$[\text{H}^+] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л; pH} = 4,6; [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-5}} = 4,0 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

Ответ: pH = 4,6; $[\text{H}^+] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-10}$ моль/л; $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \sim 10^{-2}$ моль/л; $[\text{Na}^+] = 10^{-2}$ моль/л.

VII. Буферные растворы.

До сих пор мы рассматривали задачи о вычислении $[H^+]$ и pH в растворах либо кислот, либо только оснований. Рассмотрим более общий случай, когда *в раствор введены одновременно и кислота и сопряженное основание.*

Буферный раствор – это смесь слабой кислоты и ее соли, образованной сильным основанием, либо смесь слабого основания и его соли, образованной сильной кислотой.

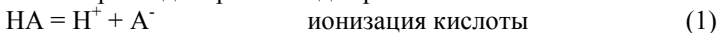
Отметим, что смесь сильной кислоты и ее соли, образованной сильным основанием, не является буферным раствором.

Важным свойством буферных растворов является *устойчивость к изменению pH при добавлении небольших количеств сильной кислоты или сильного основания.*

Рассмотрим раствор, в котором содержится смесь слабой кислоты HA и ее соли NaA. Соль NaA – сильный электролит и в водном растворе полностью диссоциирует с образованием ионов Na^+ и A^- .

Таким образом, раствор содержит слабую кислоту HA и ее сопряженное основание A^- .

Рассмотрим одновременно два равновесия:



Поскольку HA – слабая кислота, а A^- – слабое основание, равновесия (1) и (2) сдвинуты в сторону реагентов, причем равновесие (1) смещается сильнее за счет добавления в систему A^- , то же самое происходит с равновесием (2) за счет добавления в систему HA по сравнению с отдельно взятыми растворами кислоты HA или основания A^- . В этих условиях обычно пренебрегают диссоциацией воды. Учитывая вышесказанное, в выражении:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (3)$$

$$[A^-] \approx C_o(NaA) \text{ и } [HA] \approx C_o(HA)$$

Прологарифмировав уравнение (3), получим:

$$\lg K_a = \lg[H^+] + \lg \frac{C_o(NaA)}{C_o(HA)},$$

или иначе:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_o(NaA)}{C_o(HA)} \quad (4)$$

Уравнение (4) известно как *уравнение Гендерсона*, которое позволяет оценить pH буферного раствора, если известны $K_a(\text{HA})$, $C_0(\text{NaA})$, $C_0(\text{HA})$.

Буферный раствор можно приготовить другим способом:

В реакции нейтрализации слабой кислоты сильным основанием:



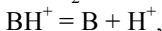
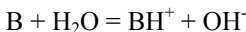
Если выражение константы этого равновесия умножить и разделить

на $[\text{H}^+]$, что не изменит величину K , $K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}$, то можно вы-

числить ее как $K = \frac{K_a(\text{HA})}{K_w}$.

Если $K_a \sim 10^{-5} - 10^{-8}$, то $K \sim 10^9 - 10^6$ – очень большая величина. Это означает, что равновесие (5) практически сдвинуто в сторону продуктов, и концентрация образовавшегося сопряженного основания A^- равна концентрации добавленной щелочи, а равновесную концентрацию HA можно найти как разность $C_0(\text{HA}) - C_0(\text{OH}^-)$.

В случае буферного раствора, содержащего смесь слабого основания и его соли, образованной сильной кислотой, в растворе существует два равновесия:



и уравнение Гендерсона записывается в виде:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C_0(\text{B})}{C_0(\text{BH}^+)}.$$

Задача VII.1. Найти pH буферного раствора, содержащего в 1 л 0,01 моля уксусной кислоты (HOAc) и 0,01 моля ацетата натрия (NaOAc), $K_a(\text{HOAc}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Решение: В растворе, содержащем HOAc и ее соль NaOAc, существенными являются следующие равновесия:



Можно решать эту задачу обычным способом, записывая выражения констант равновесий (1) и (2), уравнения электронейтральности и материального баланса:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} \quad (3)$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]} \quad (4)$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (5)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{OAc}^-] \quad (6)$$

$$C_o(\text{HOAc}) + C_o(\text{NaOAc}) = [\text{HOAc}] + [\text{OAc}^-] \quad (7)$$

Уравнения (1), (2), (3) являются зависимыми, т.к.

$$K_b(\text{OAc}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HOAc})}, \text{ поэтому для вычисления неизвестных } [\text{H}^+],$$

$[\text{OH}^-]$, $[\text{HOAc}]$, $[\text{OAc}^-]$ достаточно четырех уравнений (3), (5), (6), (7) или (4), (5), (6), (7).

Далее следует учесть, что добавление OAc^- к раствору HOAc смещает равновесие (1) в сторону реагентов, а добавление HOAc к раствору OAc^- смещает равновесие (2) тоже в сторону реагентов. Учитывая это, в уравнении (6) можно пренебречь $[\text{H}^+]$ по сравнению с $[\text{Na}^+]$, и $[\text{OH}^-]$ по сравнению с $[\text{OAc}^-]$. Это приводит к уравнению $[\text{Na}^+] = [\text{OAc}^-]$, что означает, что $[\text{OAc}^-]$ определяется начальной концентрацией соли NaOAc , т.е. :

$$[\text{OAc}^-] = C_o(\text{NaOAc}) \quad (8).$$

Подставляя (8) в (7), получим:

$$[\text{HOAc}] = C_o(\text{HOAc}) \quad (9).$$

Используя соотношения (8), (9) и уравнение (3), находим $[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5}$ и $\text{pH} = 4,8$.

Тот же результат мы получим, если воспользуемся уравнением Гендерсона, которое было выведено ранее с использованием тех же приближений:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_o(\text{NaOAc})}{C_o(\text{HOAc})} = 4,8$$

Ответ: $\text{pH} = 4,8$.

В заключение обратим внимание на применимость уравнения Гендерсона для вычисления pH буферных растворов, состоящих из сопряженной пары кислота (HA) – основание (A^-):



Главное условие применимости уравнения Гендерсона – это смещение равновесий (1) и (2) в сторону реагентов.

В случае сильных кислот (HA) и слабых оснований (A^-), а также в случае очень слабых кислот (HA) и сильных оснований (A^-) главное условие не выполняется.

Задача VII.2. Найти pH и концентрации всех частиц в растворе, по-

лученном при смешивании 1 л 0.04 М уксусной кислоты (HOAc, $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$) и 1 л 0.02 М раствора NaOH.

Решение: После смешивания растворов HOAc и NaOH следует учесть:

- увеличение в 2 раза общего объема раствора ($V = 2$ л);
- уменьшение в 2 раза начальных концентраций HOAc и NaOH в нем ($C_o(\text{HOAc}) = 0,02$ моль/л, $C_o(\text{NaOH}) = 0,01$ моль/л);
- изменение концентраций HOAc и NaOH за счет реакции нейтрализации:



Величина константы равновесия реакции нейтрализации может быть вычислена:

$$K = \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}] \cdot [\text{OH}^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_a(\text{HOAc})}{K_w} \approx 10^9$$

Большая величина K свидетельствует о том, что реакция нейтрализации протекает практически полностью. Это означает, что в реакции (1) прореагировало 0,01 моля HOAc с образованием 0,01 моля OAc⁻, и осталось 0,01 моля HOAc.

Таким образом, в конечном растворе содержится слабая кислота [HOAc] = 0,01 моль/л и сопряженное основание [OAc⁻] = 0,01 моль/л, т.е. раствор является буферным. pH этого раствора находим по уравнению

Гендерсона: $\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = 4,8$ и $[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Концен-

трацию OH⁻ определяем, используя K_w : $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = 5,5 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

В растворе присутствуют также ионы Na⁺, их концентрация равна начальной концентрации NaOH, т.е. [Na⁺] = 0,01 моль/л.

Ответ: [OAc⁻] = [HOAc] = [Na⁺] = $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, [H⁺] = $1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л; [OH⁻] = $5,5 \cdot 10^{-10}$ моль/л; pH = 4,8.

Задача VII.3. Найти pH раствора, полученного при смешивании 1 л 0.02 М раствора NH₃ ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$) и 1 л 0.02 М раствора NH₄Cl.

Решение: Для решения этой задачи учтем увеличение объема конечного раствора ($V = 2$ л) и уменьшение начальных концентраций компонентов в нем, которые будут равны $C_o(\text{NH}_3) = C_o(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,01$ моль/л.

Полученный раствор является буферным, т.к. содержит в соизмеримых количествах слабое основание NH₃ и сопряженную кислоту NH₄⁺. Их кон-

центрации равны $[\text{NH}_3] = C_0(\text{NH}_3) = 0,01$ моль/л и $[\text{NH}_4^+] = C_0(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,01$ моль/л.

Для расчета pH раствора используем уравнение Гендерсона:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b(\text{NH}_3) + \lg \frac{C_0(\text{NH}_3)}{C_0(\text{NH}_4\text{Cl})} = 14 - 4,8 + \lg \frac{0,01}{0,01} = 9,2$$

Ответ: pH = 9,2.

Задача VII.4. Рассчитать pH раствора, в 1 л которого содержится по 0.01 моль Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 . $K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,2 \cdot 10^{-8}$. Как изменится pH этого раствора при добавлении к нему:

а) 10^{-4} моль HCl; б) 10^{-4} моль NaOH.

Решение: Раствор, содержащий соли NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 , является буферным, т.к. после диссоциации солей в нем образуются ионы H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} , которые представляют собой сопряженную пару кислота-основание. Их концентрации равны $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = C_0(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,01$ моль/л и $[\text{HPO}_4^{2-}] = C_0(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,01$ моль/л.

Используя уравнение Гендерсона, находим pH раствора:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_0(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{C_0(\text{NaH}_2\text{PO}_4)} = -\lg 6,2 \cdot 10^{-8} + \lg \frac{0,01}{0,01} = 7,21$$

Рассмотрим как изменится pH этого раствора при добавлении к нему небольших количеств сильной кислоты (HCl) или сильного основания (OH⁻).

а) При добавлении сильной кислоты происходит уменьшение концентрации основания HPO_4^{2-} и увеличение концентрации кислоты H_2PO_4^- за счет протекания практически необратимой реакции нейтрализации:



т.к. ее константа равновесия велика $K = \frac{1}{K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = \frac{1}{6,2 \cdot 10^{-8}} \sim 10^7$.

Рассчитаем концентрации компонентов сопряженной пары кислота-основание:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,01 - 10^{-4} = 0,99 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л;}$$

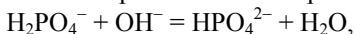
$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,01 + 10^{-4} = 1,01 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

и pH по уравнению Гендерсона:

$$\text{pH} = 7,21 + \lg \frac{0,99 \cdot 10^{-2}}{1,01 \cdot 10^{-2}} = 7,21 - 0,0087 \approx 7,20, \text{ т.е. pH уменьшился}$$

лишь на $\sim 0,1\%$ по сравнению с $\text{pH} = 7,21$ первоначального фосфатного буфера.

б) При добавлении сильного основания происходит уменьшение концентрации кислоты H_2PO_4^- и увеличение концентрации основания за счет протекания практически необратимой реакции:



т.к. ее константа равновесия велика:

$$K = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{6,2 \cdot 10^{-8}}{10^{-14}} = 6,2 \cdot 10^6.$$

Определим концентрация сопряженной пары кислота-основание:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,01 - 10^{-4} = 0,99 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л},$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,01 + 10^{-4} = 1,01 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем pH по уравнению Гендерсона:

$$\text{pH} = 7,21 + \lg \frac{1,01 \cdot 10^{-2}}{0,99 \cdot 10^{-2}} = 7,21 + 0,0087 \approx 7,22 \text{ т.е. pH увеличился лишь}$$

на $\sim 0,1\%$ по сравнению с $\text{pH} = 7,21$ первоначального фосфатного буфера.

Ответ: pH = 7,2; pH буферного раствора практически не изменяется при добавлении небольших количеств сильной кислоты или сильного основания.

VIII. Примеры решения комплексных задач.

Задача VIII.1. Определить, сколько молей щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $K_{a1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$, $K_{a2} = 5,4 \cdot 10^{-5}$) необходимо добавить к 1 л 0.1 М NaOH для достижения $\text{pH} = 4,0$.

Решение: При добавлении кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ к раствору щелочи происходит реакция нейтрализации. Известен $\text{pH} = 4,0$ конечного раствора, т.е. $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ моль/л. Это означает, что конечный раствор кислый, т.е. нейтрализация была неполной.

Запишем реакции последовательной нейтрализации:



Значения K_1 и K_2 определяются величинами K_w , K_{a1} и K_{a2} . Следовательно, равновесные концентрации всех форм щавелевой кислоты при любом pH определяются константами K_{a1} и K_{a2} и K_w . Записываем выражения этих констант и уравнение электронейтральности конечного раствора с $\text{pH} = 4$:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 5,6 \cdot 10^{-2} \quad (1)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 5,4 \cdot 10^{-5} \quad (2)$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (3)$$

$$2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] \quad (4)$$

Так как $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ моль/л, $[\text{OH}^-] = K_w/10^{-4} = 1,0 \cdot 10^{-10}$ моль/л, т.е. $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$, значит, концентрацией гидроксид-ионов можно пренебречь. Концентрация ионов Na^+ в растворе равна $C_0(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/л.

Поскольку концентрации ионов H^+ , OH^- и Na^+ в конечном растворе нам известны, решая совместно уравнения (1), (2) и (4), находим $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 4,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 8,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Суммарная концентрация всех форм щавелевой кислоты:

$C_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \approx 7,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Поскольку объем раствора равен 1 л, следовательно количество щавелевой кислоты, которое необходимо добавить равно $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 7,4 \cdot 10^{-2}$ моль.

Ответ: $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 7,4 \cdot 10^{-2}$ моль.

Задача VIII. 2. Имеется два раствора кислот с известными значениями pH и одинаковыми молярными концентрациями:

HCl (pH = 1) и HA (pH = 3). Определить pH раствора, полученного при сливании равных объемов этих двух растворов.

Решение: Поскольку HCl – сильная кислота, $C_0(\text{HCl}) = [\text{H}^+] = 0,1$ моль/л. По условию задачи концентрации HCl и HA одинаковы, поэтому $C_0(\text{HA}) = 0,1$ моль/л.

Для 0,1 М раствора HA известен pH = 3, т.е. $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ моль/л. При таком значении $[\text{H}^+]$ можно не учитывать диссоциацию воды и принять $[\text{A}^-] = [\text{H}^+]$. Вычислив степень диссоциации $\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C_0(\text{HA})} = 10^{-2}$, можно сделать

вывод, что HA – слабая кислота, а для слабых кислот можно использовать приближение $[\text{HA}] = C_0(\text{HA})$. Далее можно вычислить значение:

$$K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 10^{-5}.$$

При смешивании равных объемов растворов двух кислот HCl и HA с одинаковыми концентрациями ($C_0 = 0,1$ моль/л) происходит увеличение в 2 раза объема конечного раствора и, следовательно, уменьшение в 2 раза начальных концентраций, которые станут $C_0(\text{HCl}) = C_0(\text{HA}) = 0,05$ моль/л. Поскольку смешиваются сильная (HCl) и слабая (HA) кислоты, то диссоциация HA подавляется сильной кислотой, и pH раствора определяется только сильной кислотой, т.е. $[\text{H}^+] = C_0(\text{HCl}) = 0,05$ моль/л и pH = 1,3.

Ответ: pH = 1.3.

Задача VIII. 3. В бесконечно разбавленном водном растворе кислоты H_2A соотношение концентраций ее кислотно-основных форм $[\text{H}_2\text{A}]:[\text{HA}^-]:[\text{A}^{2-}] = 1:1000:1000$. Определить K_{a1} и K_{a2} для кислоты H_2A .

Решение: Концентрация кислоты в бесконечно разбавленном растворе стремится к нулю. Тогда pH раствора и $[\text{H}^+]$ в нем определяется только диссоциацией воды:



Для воды pH = 7, $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л. Используя выражения для констант ионизации кислоты K_{a1} и K_{a2} , находим их величины:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{10^{-7} \cdot 1000}{1} = 10^{-4} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} = \frac{10^{-7} \cdot 1000}{1000} = 10^{-7}$$

Ответ: $K_{a1} = 10^{-4}$, $K_{a2} = 10^{-7}$.

Задача VIII. 4. Известно, что буферный раствор, содержащий по 0.4

моль/л кислоты HX и ее соли NaX , имеет $\text{pH} = 4$. Найти pH :

а) 10^{-4} М раствора HX б) 10^{-2} М раствора NaX .

Решение: Сначала из имеющихся данных для буферного раствора найдем величины $K_a(\text{HX})$ $K_b(\text{X}^-)$.

Для определения $K_a(\text{HX})$ используем уравнение Гендерсона:

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HX}) + \lg \frac{C_o(\text{NaX})}{C_o(\text{HX})}, \quad \text{т.е.} \quad 4 = \text{p}K_a(\text{HX}) + \lg \frac{0,4}{0,4}, \quad \text{или}$$

$$\text{p}K_a(\text{HX}) = -\lg K_a(\text{HX}) = 4 \quad \text{и} \quad K_a(\text{HX}) = 10^{-4}.$$

$$K_b(\text{X}^-) \text{ рассчитаем по уравнению } K_b(\text{X}^-) = K_w/K_a(\text{HX}) = 10^{-14}/10^{-4} = 10^{-10}.$$

а) Для вычисления pH 10^{-4} М раствора кислоты средней силы ($K_a = 10^{-4}$) необходимо учитывать лишь одно равновесие (см. аналогичную задачу V.1):



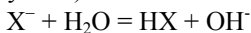
$$\text{для которого } K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_0(\text{HX}) - [\text{H}^+]} \quad (1)$$

Обращаем внимание, что в случае кислот средней силы нельзя использовать приближение $[\text{HX}] \approx C_0(\text{HX})$ поэтому необходимо решать квадратное уравнение (1).

Подставляя в уравнение (1) значения $K_a(\text{HX})$ и $C_0(\text{HX})$ получим:

$$[\text{H}^+]^2 + 10^{-4} \cdot [\text{H}^+] - 10^{-8} = 0, \quad \text{откуда } [\text{H}^+] = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л и } \text{pH} = 4,2.$$

б) Для вычисления pH 10^{-2} М раствора слабого основания X^- ($K_b(\text{X}^-) = 10^{-10}$) необходимо учитывать лишь одно равновесие (см. аналогичную задачу III.4):



$$\text{для которого } K_b(\text{X}^-) = \frac{[\text{OH}^-][\text{HX}]}{[\text{X}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_0(\text{X}^-)} \quad (2)$$

Обращаем внимание, что в случае слабых оснований $[\text{X}^-] \approx C_0(\text{X}^-)$. Подставляем в уравнение (2) $K_b(\text{X}^-)$ и $C_0(\text{X}^-)$, получим

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b(\text{X}^-) \cdot C_0(\text{X}^-)} = \sqrt{10^{-10} \cdot 10^{-2}} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

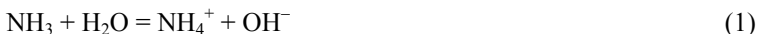
$$[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 10^{-8} \text{ моль/л. } \text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 8.$$

Ответ: а) $\text{pH} = 4.2$; б) $\text{pH} = 8$.

Задача VIII.5. Определить pH раствора, полученного при сливании 0.6 л раствора аммиака с $\text{pH} = 11.0$ и 0.4 л раствора NH_4Cl с $\text{pH} = 5.0$. $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Решение: По условию задачи: имеется два раствора с известными значениями pH, но неизвестными начальными концентрациями. Сначала определим эти концентрации.

Найдем C_0 раствора NH_3 с $\text{pH} = 11$. Известно, что NH_3 – слабое основание:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Поскольку $\text{pH} = 11$, то $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-11}$ моль/л и $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

В данном случае диссоциацию воды можно не учитывать, и рассматривать только равновесие (1). Из (1) следует, что $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Используя приближение для слабых оснований $[\text{NH}_3] \approx C_0(\text{NH}_3)$, вычислим $C_0(\text{NH}_3)$ из выражения K_b :

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{C_0(\text{NH}_3)}; \quad C_0(\text{NH}_3) = \frac{10^{-6}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,056 \cdot \text{моль/л}.$$

2) Находим C_0 раствора NH_4Cl с $\text{pH} = 5,0$.

Известно, что NH_4^+ – слабая кислота:



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = 5,6 \cdot 10^{-10}.$$

Для этого раствора $\text{pH} = 5,0$. Это означает, что $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Из (2) следует, что $[\text{NH}_3] = [\text{H}^+] = 10^{-5}$ моль/л. Используя приближение для слабой кислоты $[\text{NH}_4^+] \approx C_0(\text{NH}_4^+)$, вычислим $C_0(\text{NH}_4^+)$ из выражения K_a :

$$5,6 \cdot 10^{-10} = \frac{(10^{-5})^2}{C_0(\text{NH}_4^+)}; \quad C_0(\text{NH}_4^+) = \frac{10^{-10}}{5,6 \cdot 10^{-10}} = 0,18 \cdot \text{моль/л}.$$

3) При сливании 0,6 л 0,056 М раствора NH_3 и 0,4 л 0,18 М раствора NH_4Cl конечный объем раствора стал равным 1 л. Рассчитаем концентрации компонентов $C_0'(\text{NH}_3)$ и $C_0'(\text{NH}_4^+)$ в конечном растворе:

$$C_0'(\text{NH}_3) = 0,056 \cdot 0,6 = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$C_0'(\text{NH}_4^+) = 0,18 \cdot 0,4 = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Видно, что конечный раствор содержит в сопоставимых количествах слабую кислоту (NH_4^+) и сопряженное ей основание (NH_3), т.е. является буферным. Для определения pH этого раствора, используем уравнение Гендерсона:

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{NH}_4^+) + \lg \frac{C_0'(\text{NH}_3)}{C_0'(\text{NH}_4^+)} = 9,3 + 0,3 = 9,6$$

Ответ: pH = 9,6.

Задача VIII.6. Определить pH 0,04 М раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$, если известно, что основание диссоциирует полностью по первой ступени, а $K_{b2} = 4 \times 10^{-2}$.

Решение: Ступенчатая диссоциация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ описывается реакциями:



Поскольку основание по первой ступени диссоциирует полностью, в растворе, кроме молекул воды, будут присутствовать частицы $\text{Ca}(\text{OH})^+$, Ca^{2+} , OH^- , H^+ . Ионы H^+ образуются в реакции самоионизации воды.

Для нахождения равновесных концентраций запишем выражения константы диссоциации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по второй ступени и K_w :

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Ca}(\text{OH})^+]} = K_{b2} = 0,04 \quad (3),$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14} \quad (4),$$

уравнение материального баланса по кальцию:

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Ca}(\text{OH})^+] = C_0 = 0,04 \text{ моль/л} \quad (5),$$

уравнение электронейтральности:

$$[\text{Ca}(\text{OH})^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad (6).$$

Поскольку $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по первой ступени диссоциирует полностью, то $[\text{OH}^-] > 0,04$ моль/л (0,04 моль/л ионов OH^- образуется на первой стадии и некоторое количество на второй). Тогда $[\text{H}^+] < 2,5 \cdot 10^{-13}$ моль/л $\ll [\text{OH}^-]$. Уравнение электронейтральности (6) приближенно можно записать:

$$[\text{Ca}(\text{OH})^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{OH}^-] \quad (7).$$

Обозначим $[\text{Ca}^{2+}] = x$, тогда из уравнения (5) $[\text{Ca}(\text{OH})^+] = 0,04 - x$, а из уравнения (7) $[\text{OH}^-] = 0,04 + x$.

Подставляя эти выражения в уравнение (3), получаем:

$$\frac{x(0,04 + x)}{(0,04 - x)} = K_{b2} = 0,04. \quad \text{Решая это уравнение, находим}$$

$[\text{Ca}^{2+}] = x = 1,66 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Концентрации всех других ионов:

$[\text{OH}^-] = 5,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Ca}(\text{OH})^+] = 2,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-13}$ моль/л, pH = 12,8 моль/л.

Ответ: pH = 12,8.

Собянин Владимир Александрович
Крылова Людмила Федоровна
Боронин Андрей Иванович
Костин Геннадий Александрович

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ